

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

# ⑯ Offenlegungsschrift

⑯ DE 42 13 971 A 1

⑯ Int. Cl. 5:

C 08 F 220/04

C 08 F 222/02

C 08 F 222/04

C 08 F 226/06

C 08 F 220/34

C 08 F 220/60

B 01 F 17/52

A 61 K 9/10

// (C08F 220/04,

226:06,220:34,220:60,

220:28,220:58,236:20)

DE 42 13 971 A 1

⑯ Aktenzeichen: P 42 13 971.6

⑯ Anmeldetag: 29. 4. 92

⑯ Offenlegungstag: 4. 11. 93

⑯ Anmelder:

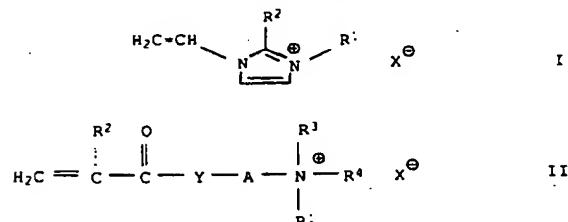
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑯ Erfinder:

Schade, Christian, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE;  
Sanner, Axel, Dr., 6710 Frankenthal, DE; Wekel,  
Hans-Ulrich, Dr., 6701 Ellerstadt, DE; Frosch, Franz,  
Dr., 6702 Bad Dürkheim, DE; Westenfelder, Horst,  
6730 Neustadt, DE

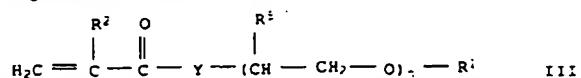
⑯ Copolymerivate aus Carbonsäuren und quartären Ammoniumverbindungen und ihre Verwendung als Verdickungs- oder Dispergiermittel

⑯ Copolymerisat, erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation von  
A) 50 bis 99,99 Gew.-% einer olefinisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Monocarbonsäure, einer olefinisch ungesättigten C<sub>4</sub>- bis C<sub>8</sub>-Dicarbonsäure oder ihres Anhydrids oder einer Mischung solcher Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydride mit  
B) 0,01 bis 50 Gew.-% einer olefinisch ungesättigten quartären Ammoniumverbindung der allgemeinen Formel I oder II



in denen  
R<sup>1</sup> C<sub>6</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>8</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkenyl, C<sub>5</sub>- bis C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, Phenyl, Phenyl(C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-alkyl) oder (C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl)phenyl bedeutet,  
R<sup>2</sup> Wasserstoff, Methyl oder Phenyl bedeutet,  
R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl stehen,  
X Halogen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylsulfat oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylsulfonat bedeutet, wobei eine solche C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylsulfonat-Gruppe auch als Rest R<sup>3</sup> oder R<sup>4</sup> unter Ausbildung einer Betainstruktur auftreten kann.

Y für O oder NH steht und  
A C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylen bezeichnet,  
oder eine Mischung solcher Ammoniumverbindungen,  
C) 0 bis 49,99 Gew.-% eines Acrylats oder Methacrylats der allgemeinen Formel III



in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und Y die oben genannten Bedeutungen haben,  
R<sup>5</sup> Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bezeichnet und n für eine Zahl von 0 bis 25 steht,  
D) 0 bis 49,99 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomerer und  
E) 0 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Gruppen im Molekül als Vernetzer...

DE 42 13 971 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 09. 93 308 044/89

11/54

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Copolymerivate aus Carbonsäuren, quartären Ammoniumverbindungen und gegebenenfalls Acrylaten oder Methacrylaten, weiteren copolymerisierbaren Monomeren und Vernetzern. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung dieser Copolymerivate als Verdickungs- oder Dispergiermittel, insbesondere in kosmetischen Zubereitungen sowie diese Copolymerivate enthaltende kosmetische Zubereitungen.

Als übliche Verdickungsmittel oder Viskositätsregler werden Copolymerivate aus olefinisch ungesättigten Carbonsäuren wie (Meth)Acrylsäure, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid und hydrophoben Comonomeren wie Estern der (Meth)Acrylsäure sowie gegebenenfalls geringen Mengen eines Vernetzers eingesetzt. Derartige Copolymerivate sind beispielsweise in der EP-A 328 725 (1) und der EP-A 435 066 (2) beschrieben. In Wasser-Öl-Gemischen können solche Polymeren gelegentlich als emulgierende Komponente eingesetzt werden. Die Polymeren erzielen ihre Verdickerwirkung, nachdem ein erheblicher Teil der Säurefunktionen mit einer geeigneten Base neutralisiert wurde; sie liegen dann als Polyanion vor.

Derartige Polymere weisen einige Nachteile auf. Da das hydrophobe Comonomer allgemein in Wasser unlöslich ist, müssen die Polymere häufig in einem organischen Lösungsmittel synthetisiert werden. Derartige Lösungsmittel sind oft gesundheitsgefährdend oder gar toxisch. Durch den Gehalt an hydrophoben Comonomeren sind diese Polymere allgemein nur schwer in Wasser dispergierbar. Des weiteren müssen gelegentlich sehr große Mengen des hydrophoben Comonomeren eingesetzt werden. Ein weiterer Nachteil ist die oft geringe Stabilität gegenüber Elektrolyten.

Polymere, die eine große Zahl kationischer Gruppen tragen, sollten ebenfalls als Verdicker oder Dispergierhilfen eingesetzt werden können. Derartige Polymere zeichnen sich durch eine hohe Affinität zu den dispergierten Substanzen aus, deren Oberflächen meist negativ geladen sind. Kationische Polymere können daher oft den gegenteiligen Effekt bewirken und zur Koaleszenz bestehender Dispersionen führen; sie werden deshalb auch bevorzugt als Flockungsmittel eingesetzt.

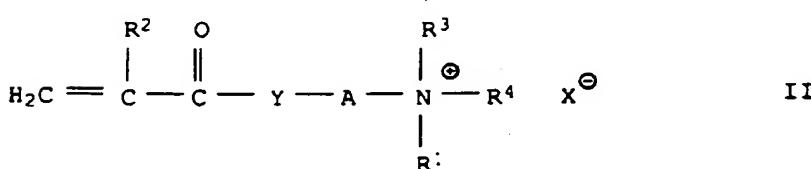
In der DE-AS 11 08 436 (3) werden Mischpolymerivate aus in Wasser schwerlöslichen, ethylenisch ungesättigten Verbindungen, z. B. Estern ungesättigter Carbonsäuren, und N- oder C-vinylsubstituierten aromatischen Verbindungen, die ein quartäres N-Atom enthalten, z. B. N-Vinyl-N'-benzylimidazolium-chlorid, beschrieben. Die Substanzen werden für die Veredlung von Textilien und zur Herstellung von Filmen und Überzügen empfohlen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, neue Polymerivate als Verdickungs- und Dispergiermittel, speziell für kosmetische Zubereitungen, bereitzustellen, welche die Nachteile der Mittel des Standes der Technik nicht mehr aufweisen.

Demgemäß wurde ein Copolymerivat gefunden, welches erhältlich ist durch radikalisch initiierte Polymerisation von

A) 50 bis 89,99 Gew.-% einer olefinisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Monocarbonsäure, einer olefinisch ungesättigten C<sub>4</sub>- bis C<sub>8</sub>-Dicarbonsäure oder ihres Anhydrids oder einer Mischung solcher Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydride mit

B) 0,01 bis 50 Gew.-% einer olefinisch ungesättigten quartären Ammoniumverbindung der allgemeinen Formel I oder II



in denen

60 R<sup>1</sup> C<sub>6</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl C<sub>6</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkenyl, C<sub>5</sub>- bis C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, Phenyl, Phenyl(C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-alkyl) oder (C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl)phenyl bedeutet,

R<sup>2</sup> Wasserstoff, Methyl oder Phenyl bezeichnet,

R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl stehen,

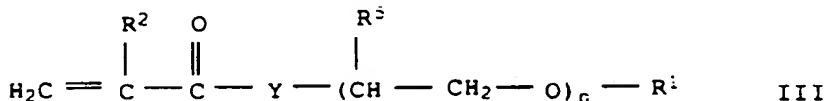
X Halogen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylsulfat oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylsulfonat bedeutet, wobei eine solche C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylsulfonat-Gruppe auch als Rest R<sup>3</sup> oder R<sup>4</sup> unter Ausbildung einer Betainstruktur auftreten kann,

Y für O oder NH steht und

A C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylen bezeichnet,

oder einer Mischung solcher Ammoniumverbindungen,

C) 0 bis 49,99 Gew.-% eines Acrylats oder Methacrylats der allgemeinen Formel III



5

in der  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{Y}$  die oben genannten Bedeutungen haben,  $\text{R}^3$  Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bezeichnet und  $n$  für eine Zahl von 0 bis 25 steht,

10

D) 0 bis 49,99 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomerer und

15

E) 0 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Gruppen im Molekül als Vernetzer.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfundungsgemäße Copolymerisat aufgebaut aus

15

A) 70 bis 99,85 Gew.-% der Carbonsäure-Komponente A,  
 B) 0,1 bis 29,95 Gew.-% der quartären Ammoniumverbindung I oder II,  
 C) 0 bis 29,85 Gew.-% des Acrylats oder Methacrylats III,  
 D) 0 bis 29,85 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomerer und  
 E) 0,05 bis 2 Gew.-% der Vernetzer-Komponente E.

20

Als Komponente A eignen sich vor allem Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäureanhydrid, daneben aber auch Crotonsäure, 2-Pentensäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure.

25

Als Reste  $\text{R}^1$  in den quartären Ammoniumverbindungen I oder II der Komponente B kommen  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Alkyl, insbesondere  $\text{C}_{12}$ - bis  $\text{C}_{18}$ -Alkyl, z. B. n-Hexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, iso-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl oder n-Eicosyl,  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Alkenyl, insbesondere  $\text{C}_{12}$ - bis  $\text{C}_{18}$ -Alkenyl, z. B. Oleyl, Linolyl oder Linolenyl,  $\text{C}_5$ - bis  $\text{C}_8$ -Cycloalkyl, z. B. Cyclopentyl, Cyclohexyl, Methylcyclohexyl oder Dimethylcyclohexyl, Phenyl, Phenyl( $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{12}$ -alkyl), insbesondere Phenyl( $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -alkyl), z. B. 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, 4-Phenylbutyl oder insbesondere Benzyl, oder ( $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{12}$ -Alkyl)phenyl, insbesondere ( $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_9$ -Alkyl)phenyl, z. B. n-Nonylphenyl, n-Octylphenyl oder O-, m- oder p-Tolyl, in Betracht.

30

Der Rest  $\text{R}^2$  in den Verbindungen I oder II bezeichnet vorzugsweise Wasserstoff oder Methyl.

35

Die Reste  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  in Verbindung II stehen vorzugsweise für  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_3$ -Alkyl, d. h. für Methyl, Ethyl, n-Propyl oder iso-Propyl.

40

Das Anion X bedeutet Halogen, vor allem Chlor oder Brom, daneben aber auch Jod,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylsulfat, insbesondere  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_3$ -Alkylsulfat, vor allem Methylsulfat oder Ethylsulfat,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylsulfonat, insbesondere  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_3$ -Alkylsulfonat, vor allem Methylsulfonat oder Ethylsulfonat, oder eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylsulfonat-Gruppe, insbesondere  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_3$ -Alkylsulfonat-Gruppe, welche als Rest  $\text{R}^3$  oder  $\text{R}^4$  unter Ausbildung einer Betainstruktur auftritt, z. B. 3-Sulfopropyl.

45

Die Alkylenbrücke A bezeichnet vorzugsweise geradkettige oder verzweigte  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_4$ -Brückenglieder, z. B. 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen, 1,2-Propylen, 2,3-Butylen oder 1,4-Butylen, daneben aber auch Pentamethylen oder Hexamethylen.

50

Ganz besonders bevorzugt werden quartäre Ammoniumverbindungen I oder II als Komponente B, bei denen

R<sup>1</sup>  $\text{C}_{12}$ - bis  $\text{C}_{18}$ -Alkyl,  $\text{C}_{12}$ - bis  $\text{C}_{18}$ -Alkenyl oder Benzyl bedeutet,

55

R<sup>2</sup> Wasserstoff, Methyl oder Phenyl bezeichnet,R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkyl stehen,X Chlor, Brom, Methylsulfat, Ethylsulfat, Methylsulfonat, Ethylsulfonat oder eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_3$ -Alkylsulfat-Gruppe, welche als Rest R<sup>3</sup> oder R<sup>4</sup> unter Ausbildung einer Betainstruktur auftritt, bedeutet,

Y für O oder NH steht und

60

A  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylen bezeichnet.

Als Acrylate oder Methacrylate II für die Komponente C kommen insbesondere Stearylacrylat, Stearylmethacrylat, N-Stearylacrylamid, N-Stearylmethacrylamid, Cetylacrylat, Cetylmethacrylat, Laurylacrylat, Laurylmethacrylat, Myristyl(meth)acrylat, Behenylacrylat, Behenylmethacrylat oder ihre Mischungen in Betracht. Sollen mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid umgesetzte (Meth)acrylsäureester oder -amide III eingesetzt werden, liegt der Alkoxylierungsgrad n vorzugsweise bei 3 bis 25.

65

Als weitere copolymerisierbare Monomere D eignen sich beispielsweise N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkyl(meth)acrylate, z. B. Methyl(meth)acrylat oder Ethyl(meth)acrylat, oder Aminoalkyl(meth)acrylate oder -amide der allgemeinen Formel IV



60

in der die Variablen R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, Y und A die oben genannten Bedeutungen haben.

65

Als Vernetzer-Komponente E dient entweder eine wasserlösliche Verbindung wie Divinylethylenharnstoff,

5 Bisacrylamidoessigsäure, Methylenbisacrylamid, Diallylweinsäurediamid oder (Meth)Acrylsäureester von Polyethylenlykolen, beispielsweise Tetraethylenglykoldiacrylat oder eine wasserunlösliche Verbindung wie Ethylenlykoldi(meth)acrylat, Divinylbenzol, Methacrylsäureallylester, Trivinylcyclohexan, ein aliphatisches nicht-konjugiertes Dien und insbesondere ein Allylether des Trimethylolpropans, des Pentaerythritylols oder der Saccharose mit mindestens zwei Allylethereinheiten je Molekül. Besonders bevorzugt werden Pentaerythrittriallylether, Oleylmethacrylat, Diallylweinsäurediamid, Bisacrylamidoessigsäure, Methylenbisacrylamid oder (Meth)Acrylsäureester von Polyethylenlykolen.

10 Die Darstellung der quartären Ammoniumverbindungen I oder II ist im Prinzip bekannt oder kann in Analogie zu bekannten Herstellvorschriften durchgeführt werden. Die Herstellung erfolgt bevorzugt durch Umsetzung eines Amin-funktionalisierten (Meth)Acrylesters oder (Meth)Acrylamids sowie eines N-Vinylimidazolderivats, bevorzugt N-Vinylimidazol, mit beispielsweise einem langkettigen Alkylhalogenid bei höherer Temperatur wahlweise in einem geeigneten Lösungsmittel, das nach Beendigung der Reaktion gewünschtenfalls entfernt wird, oder in Substanz. Bei Bedarf können die Monomeren B beispielsweise durch Umfällen oder Umkristallisieren aus geeigneten Lösungsmittelgemischen gereinigt werden.

15 Die entsprechenden organischen Halogenide, insbesondere langkettige Alkylchloride, werden mit N-Vinylimidazol oder mit Aminoalkyl(meth)acrylaten oder -amiden bevorzugt in polaren Lösungsmitteln, die bei Raumtemperatur mehr als 0,5 Gew.-% Wasser aufnehmen können, umgesetzt. Beispiele solcher Lösungsmittel sind Alkohole, z. B. Ethanol, n-Butanol, n-Amylalkohol oder Isopropanol, Ketone wie Aceton oder Methylethylketon, Amide, z. B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon, Nitrile wie Acetonitril, Nitroverbindungen wie Nitromethan oder Nitroethan, Glycoether, z. B. Ethylenglycolmonomethylether oder Diethylen-glycoldimethylether, Schwefelverbindungen wie Dimethylsulfoxid oder Sulfolan, Carbonate wie Propylenkarbonat oder Diethylenkarbonat und Ester wie Ethylacetat. Mischungen dieser Lösungsmittel sind ebenfalls verwendbar. Soweit die entstehenden Produkte in den entsprechenden Medien löslich sind, können auch Wasser oder Mischungen von Wasser mit den beschriebenen Lösungsmitteln verwendet werden. Reaktionstemperaturen oberhalb 40°C sind generell günstig. Zum Erzielen höherer Temperaturen ist in vielen Fällen das Arbeiten unter Drücken bis 30 bar zweckmäßig. Die Reaktion kann zusätzlich durch Zugabe geringer Mengen eines Iod- oder Bromsalzes katalysiert werden.

20 Die Umsetzung kann in Gegenwart etwa äquimolarer Mengen des Alkylierungsmittels durchgeführt werden. Für die weitere Umsetzung zu Polymeren ist es aber oft nicht notwendig, vollständige Alkylierung zu erzielen. 25 Die Reaktion kann daher auch in Gegenwart unterstöchiometrischer Mengen des Alkylierungsmittels erfolgen. Zur Erzielung höchster Alkylierungsgrade ist es dagegen oft zweckmäßig, die Umsetzung in Gegenwart eines bis zu 4-fachen Überschusses des Alkylierungsmittels durchzuführen. In diesem Fall wird das Produkt oft durch einen Reinigungsschritt vom Überschuß der Alkylierungskomponente befreit.

30 Die erhaltenen Verbindungen B oder ihre Lösungen können vorteilhaft direkt für die Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymerisate eingesetzt werden. Sie können aber auch zunächst gereinigt oder isoliert werden. Dazu können die Verbindungen z. B. in einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert oder durch ein Fällungsmittel ausgefällt werden. Derartige Solventien sind z. B. Aceton, Ethylacetat, tert.-Butylmethylether oder Kohlenwasserstoffe.

35 Eine vorteilhafte Möglichkeit zur Darstellung der erfindungsgemäßen Copolymerisate ist die Fällungspolymerisation, bei der die Monomeren, nicht aber das Polymer im eingesetzten Lösungsmittelsystem löslich sind. Geeignete Lösungsmittel sind aromatische wie Toluol oder Xylool oder halogenierte wie 1,1,1-Trichlorethan oder Methylenchlorid sowie semipolare Solventien wie Ketone mit 3 bis 6 C-Atomen oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylester der Ameisen- und Essigsäure, weiterhin auch unpolare Kohlenwasserstoffe, z. B. Cyclohexan oder Petrolether, sowie Mischungen davon. Das Polymer fällt in Form eines feinteiligen Pulvers an, das abfiltriert und einem geeigneten Trocknungsverfahren unterworfen sowie gewünschtenfalls fein zermahlen wird.

40 Eine weitere Polymerisationstechnik ist die der umgekehrten Emulsions- oder Suspensionspolymerisation. Im Gegensatz zu Alkyl(meth)acrylaten oder anderen lipophilen Verbindungen lösen sich die beschriebenen kationischen Monomere B zumindest teilweise in Wasser oder Mischungen aus Wasser mit niederen Alkoholen oder Ketonen, so daß die Polymerisation sehr vorteilhaft in der hydrophilen Phase einer Wasser-in-Öl-Emulsion 45 durchgeführt werden kann. Als Öl-Phase wählt man eine unpolare, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit wie beispielsweise einen Kohlenwasserstoff, speziell Paraffinöl, oder Cyclohexan sowie kosmetische Öle. Je nach der erforderlichen Teilchengröße des Produktes setzt man dem System Schutzkolloide oder Emulgatoren zu.

50 Zur Initiierung der radikalischen Polymerisation werden geeignete Starter zugesetzt, beispielsweise Alkalimetall- oder Ammoniumpersulfate, Wasserstoffperoxid oder Azostarter oder in der Öl-Phase lösliche Azo- oder Oxo-Starter. Geeignete Initiatorsysteme sind beispielsweise Diacylperoxide wie Dilauroylperoxid, Didecanoylperoxid, Diocanoylperoxid oder Dibenzoylperoxid, Perester wie z. B. tert.-Butylperneodacanoat, tert.-Butylperethyhexanoat, t-Butylperpivalat, tert.-Amylperneodecanoat, t-Amylperethyhexanoat oder tert.-Butylperisobutyryat oder Azoverbindungen wie z. B. 2,2'-Azo-bis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobisisobutyronitril, Dime-thyl-2,2'-azobis-isobutyryat oder 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril).

55 Die erfindungsgemäßen Copolymerisate eignen sich in hervorragender Weise als Verdickungs- oder Dispergiermittel in technischen, pharmazeutischen oder insbesondere in kosmetischen Zubereitungen. Sie können verdickte Gele bilden und Emulsionen dauerhaft stabilisieren, wie es für kosmetische Anwendungen in beispielsweise Cremes, Lotionen oder Gelen erwünscht ist.

60 Die erfindungsgemäßen Copolymerisate eignen sich allgemein gut zur Verdickung wässriger Systeme, wie Pigmentanschlämmungen in Wasser, Flüssigwaschmitteln, wässrigen Polymerlösungen und Polymerdispersionsen. Hierzu wird das Polymer durch Zugabe einer Base wie z. B. Triethanolamin, KOH, NOH, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 2-Amino-2-methyl-1,3-propanol, Diisopropanolamin oder Tetrahydroxypropylethylendiamin ausreichend neutralisiert. Auf ähnliche Weise lassen sich die Polymere zur Herstellung von verdickten sehr

# DE 42 13 971 A1

stabilen Emulsionen aus einer Wasser- und einer Ölphase verwenden. Gegenüber herkömmlichen Emulgatoren genügen im allgemeinen geringere Einsatzmengen des Polymers, um dauerhaft stabile Emulsionen zu erhalten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin kosmetische Zubereitungen, welche die erfundungsgemäßen Copolymerivate als Verdickungs- oder Dispergiermittel in den hierfür üblichen Mengen, also etwa 0,05 bis 2 Gew.-%, enthalten.

Die erfundungsgemäßen Copolymerivate zeichnen sich durch eine Reihe von Vorteilen aus:

Die Polymerisationsreaktion zu ihrer Herstellung kann gewünschtenfalls in Wasser durchgeführt werden, da das einen hydrophoben Rest tragende kationische Monomer B zumindest teilweise wasserlöslich ist.

Dispergierte Phasen tragen zumeist eine negative Partialladung ("triboelektrischer Effekt"). Die kationischen, amphiphilen Gruppen des Polymers besitzen daher eine gute Affinität zu diesen Phasen. Sie können deshalb stabile Emulsionen bei geringer Einsatzmenge bilden.

Durch Einführung kationischer Gruppen in ein — im verdickenden Zustand — anionisches Polymer nimmt dieses partiell ampholytischen Charakter an. Damit wird die Elektrolytstabilität gegenüber herkömmlichen Systemen verbessert.

Kationische Verbindungen besitzen eine hohe Affinität zu Haut und Haar. Die mit den erfundungsgemäßen Copolymeraten hergestellten Emulsionen eignen sich daher insbesondere für kosmetische Anwendungen im Bereich Haut und Haar.

## Beispiele

Soweit nichts anderes angegeben ist, beziehen sich die Prozentangaben auf das Gewicht.

### Herstellung der olefinisch ungesättigten quartären Ammoniumverbindungen B

#### Beispiele 1 bis 3

##### N-Dodecyl-N'-vinyl-imidazoliumbromid (Beispiel 1)

In einem 2-l-Rührgefäß wurden 98 g N-Vinylimidazol und 258 g Dodecylbromid in 500 ml Ethanol gelöst und bei 50°C 22 h gerührt. Das Rohprodukt wurde eingeengt, in Aceton wieder aufgenommen und durch Zugabe von tert.-Butylmethylether ausgefällt. Das isolierte Produkt wurde in Vakuum getrocknet.

Analog wurden dargestellt:

Methacryloxyethyl-N,N-dimethyl-N-dodecyl-ammoniumchlorid (Beispiel 2)

N-Dodecyl-N'-vinyl-imidazoliumchlorid (Beispiel 3).

#### Beispiele 4 bis 8

##### N-Hexadecyl-N'-vinyl-imidazoliumbromid (Beispiel 4)

15 g N-Vinylimidazol und 50 g 1-Bromhexadecan wurden in einem 500 ml-Rührgefäß 8 h bei 60°C gerührt. Zu diesem Ansatz wurden dann unter Rühren 100 ml Essigsäureethylester gegeben. Nach Bildung einer klaren Lösung wurden Heizung und Rührwerk ausgeschaltet. Während des Abkühlens auf Raumtemperatur bildete sich ein farbloser, kristalliner Niederschlag, der abfiltriert und getrocknet wurde.

Analog wurden dargestellt:

Methacryloxyethyl-N,N-dimethyl-N-hexadecyl-ammoniumbromid (Beispiel 5)

N-Octadecyl-N'-vinylimidazoliumchlorid (Beispiel 6)

N-Benzyl-N'-vinyl-imidazoliumchlorid (Beispiel 7)

Methacrylamido-propyl-N,N-dimethyl-N-hexadecylammoniumchlorid (Beispiel 8).

### Herstellung der erfundungsgemäßen Copolymerivate

#### Beispiele 9 bis 26 (Fällungspolymerivate)

In einem 3-l-Planschiffkolben wurden 1000 ml Solvens, 200 g Acrylsäure, die Comonomeren und Pentaerythrityltriethylenglycol als Vernetzer verrührt und 30 min mit Stickstoff gespült. Im Stickstoff-Strom wurde auf 80°C unter Rühren erwärmt und nach Erreichen dieser Temperatur während 3 h ein Zulauf aus 80 ml Solvens und 0,3 g Dilauroylperoxid zugegeben. Nach weiteren 4 h wurde abgekühlt, das ausgefallene Produkt abfiltriert, mit Solvens gewaschen und getrocknet. Die Einsatzstoffe und ihre Mengen sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1  
Zusammensetzung der Fällungspolymerisate

	Beispiel Nr.	Comonomere (Komponente B aus Bsp. Nr.)	Pentaerythrit- triallylether	Solvens (Vol.-Verhältnis)
9	8,0 g 1		1,2 g	1,1,1-Trichlorethan
10	8,0 g 2		1,2 g	1,1,1-Trichlorethan
11	2,4 g 1 2,4 g Stearyl- methacrylat		1,0 g	1,1,1-Trichlorethan
12	4,0 g 4		1,2 g	1,1,1-Trichlorethan
13	8,0 g 4		1,2 g	Aceton
14	8,0 g 4		1,2 g	Essigsäure-isopropyl- ester
15	5,0 g 6		1,2 g	Essigsäureethylester Cyclohexan (1:1)
16	5,0 g 7		1,2 g	1,1,1-Trichlorethan
17	5,0 g 4		1,2 g	Essigsäureethylester/ Cyclohexan (1:1)
18	2,5 g 4 2,5 g Stearyl- methacrylat		0,8 g	Essigsäureethylester/ Cyclohexan (1:1)
19	5,0 g 6		1,2 g	Essigsäureethylester/ Cyclohexan (1:1)
20	10,0 g 6		1,2 g	Cyclohexan
21	1,0 g 4 5,0 g Stearyl- methacrylat		1,2 g	Cyclohexan
22	10,0 g 5		1,2 g	Essigsäureisobutylester
23	5,0 g 8		1,2 g	Essigsäureethylester/ Cyclohexan (1:1)
24	10,0 g 8		1,2 g	Essigsäureethylester/ Cyclohexan (1:3)
25	4,0 g 4		0,6 g	1,1,1-Trichlorethan
26	4,0 g 4		0,3 g	1,1,1-Trichlorethan

Vergleichsbeispiel A

Die Reaktion erfolgte analog Beispiel 9 bis 26 mit 5,0 g Stearylmethacrylat als alleinigem Comonomer und 1,2 g Pentaerythrittriallylether in 1,1,1-Trichlorethan.

Vergleichsbeispiel B

Die Reaktion erfolgte analog Beispiel 9 bis 26 mit 10,0 g Stearylmethacrylat als alleinigem Comonomer und 1,2 g Pentaerythrittriallylether in einem Gemisch aus Essigsäureethylester und Cyclohexan im Vol.-Verhältnis 1:1.

Beispiele 27 bis 36

(Suspensionspolymerisate)

# DE 42 13 971 A1

In einem 3-l-Planschliffkolben wurden 1000 ml Cyclohexan und ein Schutzkolloid oder Emulgator vorgelegt. Nach 30 min Begasung mit Stickstoff wurde unter Rühren bei 75°C während 30 min ein Zulauf aus 100 g Wasser, 100 g Acrylsäure, 1 g Kaliumperoxodisulfat sowie Comonomeren und gegebenenfalls Vernetzer zugetropft. Nach weiteren 3 h steigerte man die Temperatur bis zum Sieden und destillierte das Wasser azeotrop ab. Die zurückbleibende Suspension des Polymeren wurde abfiltriert, mit Cyclohexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Die Einsatzstoffe und ihre Mengen sind in Tabelle 2 angegeben.

5

Tabelle 2

## Zusammensetzung der Suspensionspolymerisate

10

Beispiel Nr.	Comonomere (Komponente B aus Bsp. Nr.)	Vernetzer	Schutzkolloid/Emulgator
27	4,0 g 1	-	2 g SMC
28	4,0 g 1	0,8 g Diallylweinsäurediamid	3 g SMC
29	33,0 g SPMAEDMA 5,3 g 1	-	2 g SMC
30	4,0 g 1	-	2 g Dowfax 2A1
31	2,0 g 1	-	3 g Dowfax 2A1
32	4,0 g 6	0,1 g Bisacrylamido-essigsäure	2 g Dowfax 2A1
33	2,0 g 4	0,1 g Polyethylen-glykol-200-bis-acrylat	4 g eines technischen Stearylalkohols mit Ethoxylierungsgrad n=7
34	2,0 g 6	-	4 g Dowfax 2A1
35	4,0 g 4	-	2 g Dowfax 2A1
36	2,0 g 4	0,1 g Methylenbis-acrylamid	2 g Polyvinyl-pyrrolidon

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

SMC = Styrol-Maleinsäure-Copolymer (90:10)

SPMAEDMA = 3-Sulfopropylmethacryloxyethyldimethylammoniumbetain

Dowfax 2A1 = Natriumsalz einer Disulfonsäure eines alkylierten Biphenylethers.

## Anwendungstechnische Eigenschaften

### Herstellung von Gelen

In einem Becherglas wurden jeweils 1,0 g des Polymerisats aus den Beispielen 9 bis 36 und den Vergleichsbeispielen A und B in 190 ml Wasser dispergiert. Unter Rühren wurden 10 ml einer 10%igen Triethanolaminlösung zugegeben.

Die Viskosität der erhaltenen Gele wurde mit einem Handviskosimeter (Haake VT-02) bestimmt (Ergebnisse siehe Tabelle 3). Durch Ausstreichen auf einer Glasplatte überprüfte man anschließend die glatte Struktur der Gele nach Augenschein.

Die Gele wurden wie angegeben in Wasser und in 1%iger NaCl-Lösung angesetzt. Der Viskositätsvergleich beider Gele belegt die höhere Salzstabilität der erfindungsgemäßen partiell ampholytischen Polymerisate (Ergebnisse siehe Tab. 4).

### Herstellung von Emulsionen

In ein Becherglas wurden 0,4 g Polymerisat eingewogen und in 30 ml Paraffinöl dispergiert. Danach wurden 100 ml Wasser und anschließend 4 ml einer 10%igen Triethanolamin-Lösung unter gutem Rühren zugegeben. Die Emulsion wurde dann mit einem Dispergieraggregat bei 8000 U/min für wenige s homogenisiert. Die Viskosität wurde wie oben bestimmt (Ergebnisse siehe Tabelle 3). Die Langzeitstabilität wurde überprüft, indem die Emulsion in einem 100-ml-Standzylinder auf eventuelle Phasentrennungen nach 14 d kontrolliert wurde.

Tabelle 3

## Gel- und Emulsions-Viskositäten

5	Beispiel Nr.	Gel-Viskosität [Pas]	Emulsions-Viskosität [Pas]
10	Vergl.-Bsp. A	12	9
11	Vergl.-Bsp. B	5	4,3
12	9	8,5	6,2
13	10	4,5	6,4
14	11	13	13,9
15	12	20	19,8
16	13	16	10,2
17	14	9,2	7,8
18	15	10,1	8,8
19	16	- Quellkörperbildung -	
20	17	18,0	11,1
21	18	6,3	3,9
22	19	7,5	11,0
23	20	4,1	6,4
24	21	12,5	11,7
25	22	14	12
26	23	9,2	13
27	24	12,1	9,6
28	25	15,2	14,1
29	26	10,8	10
30	27	4,1	3,8 <sup>a)</sup>
31	28	- Quellkörperbildung -	
32	29	3,9	4,8
33	30	5,2	4,7 <sup>a)</sup>
34	31	3,9	4,6
35	32	11,2	9,6
36	33	8,4	6,6
60	34	4,6	5,3
65	35	7,6	8,1
	36	10,4	12

<sup>a)</sup> geringe Ölsausscheidung nach 14 h

Tabelle 4

## Viskositätsvergleich der Gele in Wasser und NaCl-Lösung

Beispiel Nr.	Viskosität in Wasser/Viskosität in 1-%iger NaCl-Lösung
Vergl.-Bsp. A	200
Vergl.-Bsp. B	180
10	30
11	70
15	45
20	25
23	40
25	60
29	50

Durch Ausstreichen der Emulsion aus der Tabelle 3 auf eine Glasplatte mit einem flachen Spatel und mikroskopische Betrachtung des dünnen Films konnte die Dispergierfähigkeit der Polymerisate kontrolliert werden. Es ergaben sich folgende mittlere Teilchengrößen:

Vergleichsbeispiel A 30 µm

Beispiel 10 8,5 µm

Beispiel 13 20 µm

Beispiel 18 15 µm

Beispiel 19 6 µm.

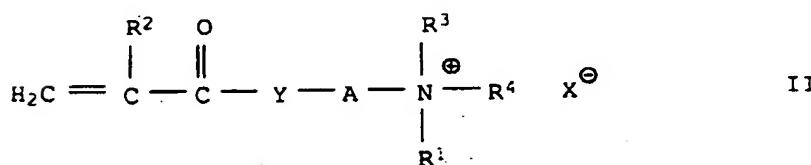
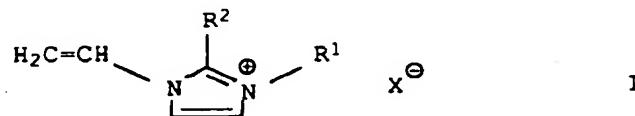
Die kleinere Teilchengröße der mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten erhaltenen Emulsionen war ein Indiz für die verbesserte Emulsionsstabilität dieser Phasen.

## Patentansprüche

## 1. Copolymerisat, erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation von

A) 50 bis 99,99 Gew.-% einer olefinisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Monocarbonsäure, einer olefinisch ungesättigten C<sub>4</sub>- bis C<sub>8</sub>-Dicarbonsäure oder ihres Anhydrids oder einer Mischung solcher Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydride mit

B) 0,01 bis 50 Gew.-% einer olefinisch ungesättigten quartären Ammoniumverbindung der allgemeinen Formel I oder II



in den

R<sup>1</sup> C<sub>6</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkenyl, C<sub>5</sub>- bis C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, Phenyl, Phenyl(C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-alkyl) oder (C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl)phenyl bedeutet,

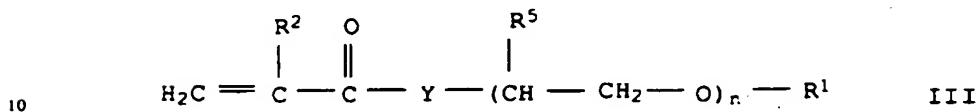
R<sup>2</sup> Wasserstoff, Methyl oder Phenyl bezeichnet,

R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für H, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl stehen,

X Halogen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylsulfat oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylsulfonat bedeutet, wobei eine solche C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylsulfonat-Gruppe auch als Rest R<sup>3</sup> oder R<sup>4</sup> unter Ausbildung einer Betainstruktur auftreten kann,

Y für O oder NH steht und  
 A C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylen bezeichnet,  
 oder einer Mischung solcher Ammoniumverbindungen,  
 C) 0 bis 49,99 Gew.-% eines Acrylats oder Methacrylats der allgemeinen Formel III

5



15 in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und Y die oben genannten Bedeutungen haben, R<sup>5</sup> Wasserstoff, Methyl oder Ethyl  
 bezeichnet und n für eine Zahl von 0 bis 25 steht,  
 D) 0 bis 49,99 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomerer und  
 E) 0 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten  
 Gruppen im Molekül als Vernetzer.

20 2. Copolymerisat nach Anspruch 1, erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation von

A) 70 bis 99,85 Gew.-% der Carbonsäure-Komponente A,  
 B) 0,1 bis 29,95 Gew.-% der quartären Ammoniumverbindung I oder II,  
 C) 0 bis 29,85 Gew.-% des Acrylats oder Methacrylats III,  
 D) 0 bis 29,85 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomerer und  
 E) 0,05 bis 2 Gew.-% der Vernetzer-Komponente E.

25 3. Copolymerisat nach Anspruch 1 oder 2, bei dessen Herstellung als Komponente A Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäureanhydrid verwendet wurden.

4. Copolymerisat nach den Ansprüchen 1 bis 3, bei dessen Herstellung als Komponente B quartäre Ammoniumverbindungen I oder II eingesetzt wurden, bei denen

R<sup>1</sup> C<sub>12</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>12</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkenyl oder Benzyl bedeutet,  
 R<sup>2</sup> Wasserstoff, Methyl oder Phenyl bezeichnet,

R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl stehen,

30 X Chlor, Brom, Methylsulfat, Ethylsulfat, Methylsulfonat, Ethylsulfonat oder eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkylsulfonat-Gruppe, welche als Rest R<sup>3</sup> oder R<sup>4</sup> unter Ausbildung einer Betainstruktur auftritt, bedeutet,

Y für O oder NH steht und

A C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylen bezeichnet.

35 5. Copolymerisat nach den Ansprüchen 1 bis 4, bei dessen Herstellung als Komponente E Pentaerythrittriallylether, Oleylmethacrylat, Diallylweinsäurediamid, Bisacrylamidoessigsäure, Methylenbisacrylamid oder ein Polyethylenglycoldi(meth)acrylat verwendet wurden.

6. Verwendung von Copolymerisaten gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 als Verdickungs- oder Dispergiermittel zur Verdickung wäßriger Systeme.

40 7. Kosmetische Zubereitungen, enthaltend Copolymerisate gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 als Verdickungs- oder Dispergiermittel in den hierfür üblichen Mengen.

45

50

55

60

65